

LA CHIMIE SUPRAMOLÉCULAIRE. CONCEPTS ET PERSPECTIVES

J.-M. Lehn

Traduit de l'anglais par André Pousse
Broché, 284 p., 165 F
Ed. DeBoeck Université,
Paris, Bruxelles, 1997

Plus d'un siècle s'est écoulé depuis l'introduction, en 1894, de la célèbre notion de « clé-serrure » par Emile Fischer qui a jeté les fondements de ce qui est devenu aujourd'hui la reconnaissance moléculaire.

En 1997 est paru l'ouvrage analysé ici, et qui consiste en une synthèse édifiée par J.-M. Lehn, des George Fischer Baker Lectures in Chemistry qu'il a délivrées à la Cornell University, en 1978, et de ses conférences à Lezioni Lincei, Accademia Nazionale dei Lincei, Rome, en 1992. Les travaux décrits sont essentiellement ceux de l'auteur et de ses collaborateurs, dont les contributions sont bien connues de tous, ainsi que celles d'autres équipes s'intéressant à la discipline.

Il est évident qu'un sujet aussi vaste, dont le développement spectaculaire surtout pendant ces dernières décennies, a débordé largement les frontières de la chimie traditionnelle, allant jusqu'à poser dans les dernières pages des questions sur les « frontières de la vie », ne saurait être qu'une description des notions et des concepts qui ont jalonné l'évolution de cette discipline depuis les idées « primordiales » jusqu'à leur extrême complexité qui nous préoccupent aujourd'hui. Compte tenu de cette perspective, et en dix chapitres, l'auteur s'en est acquitté d'une manière fort limpide et a rendu le contenu accessible même au plus profane en la matière, et la facilité de la lecture réside à mon sens dans la manière dont les notions sont traitées avec une complexité croissante qui va en parallèle avec l'évolution de la discipline au fil des années.

Le premier chapitre introductif jette les notions fondamentales en les illustrant par de nombreux exemples : la chimie supramoléculaire, l'organisation, l'assemblage, et tous les concepts, le langage, les définitions et le vocabulaire qui ont été forgés, en particulier la notion de « hôte-invité » (de l'anglais « host guest » introduit par Cram en 1974), et qui accompagnent cette discipline depuis son démarrage avec la

fixation sélective des cations alcalins par des ligands macrocycliques, des éthers-couronne et les cryptants. Suivent les notions de reconnaissance, de stockage et de lecture moléculaire. D'emblée la définition fondamentale est donnée, il s'agit d'interactions de nature non covalente entre les constituants de l'assemblage.

On entre dans le vif du sujet, aux chapitres 2 et 3, avec la reconnaissance moléculaire cationique et anionique et l'information associée, idées empruntées aux années 70 à la description des systèmes biologiques et qui font partie intégrante du vocabulaire de la chimie supramoléculaire. L'auteur décrit en détail les exigences de cette reconnaissance, à savoir une compatibilité structurale et stérique, ce qui conduit à forger au passage les termes « alcalures », « électrures », « cryptatium » pour représenter les états d'oxydation inhabituels de ces espèces.

Ces notions de base se développent progressivement en complexité avec le traitement, au chapitre 4, de la reconnaissance multiple à travers les cryptates dinucléaires et polynucléaires et des ligands macrobicycliques, des corécepteurs hétérotropiques pouvant complexer simultanément plus d'un substrat en mettant en œuvre des sites anioniques, cationiques et neutres. Ceci conduit à introduire au chapitre 5 la notion de catalyse supramoléculaire à l'instar des réactions enzymatiques. Le parallèle est établi avec les deux étapes principales sélectives du substrat, sa fixation et sa transformation, puis sa libération, ce qui exige pour être productif une reconnaissance moléculaire. Pour créer les conditions favorables, les diverses contraintes et exigences stériques et thermodynamiques sont illustrées avec des exemples : des récepteurs de cations, d'anions, des réactions de synthèse (phosphorylation) impliquant la formation de liaisons plutôt que leur coupure, et les particularités de tels systèmes sont soulignées (l'effet de l'activation naturelle du récepteur-substrat).

Dans le chapitre 6, l'auteur montre qu'aux deux propriétés fondamentales de reconnaissance et de catalyse s'ajoute une troisième qui est le phénomène de transport, inspiré du fonctionnement des ligands naturels agissant comme des transporteurs d'ions (des ionophores). Le génie créateur en cette matière réside dans la connaissance fine

des propriétés du transporteur et de sa diffusion à travers une membrane et la libération du substrat à l'autre interface, ce qui n'est pas tout à fait étranger au phénomène de la catalyse, car il s'agit d'une translocation. Ici aussi, le transport de diverses espèces (cations, anions) est décrit. D'autres types de transport impliquant des notions plus complexes sont aussi abordés (transport couplé dans un gradient redox, transport piloté par la lumière qui sont intéressants pour la réalisation de systèmes photosynthétiques artificiels ou des batteries pour le stockage d'énergie).

Les propriétés intrinsèques microscopiques (organisation) et macroscopiques de ces objets dépendent de leur nature (couches, films, membranes, etc.), et la compréhension de ces propriétés a permis de réaliser des progrès considérables dans la conception des assemblages ou de l'auto-assemblage et des organisations moléculaires permettant de réaliser des « architectures spécifiques ». Ceci est possible grâce à la reconnaissance moléculaire. Ainsi ces notions permettent de franchir une barrière et de passer de la phase homogène à la phase de la reconnaissance moléculaire hétérogène. La chimie des clathrates et la notion de « hôte invité » obéissent à certaines exigences de compatibilité qui mettent en jeu des notions de structure, de symétrie et de géométrie moléculaire dans la mesure où des ions métalliques sont, dans ce cas, les partenaires indispensables des réactions qui se produisent à la surface. Mais ici, la prudence est de mise car on se trouve dans un champ d'investigation qui demande à être mieux connu et développé avant de déboucher sur des applications concrètes et utiles à courte échelle.

Un degré de sophistication supérieure est atteint dans les chapitres 8 et 9. Dans ces derniers sont présentés la réalisation des dispositifs moléculaires et supramoléculaires qui débouche sur l'exécution de « fonctions » à la demande. Ceci est le résultat des « opérations élémentaires exécutées par ses composants », et les mots clés sont annoncés d'emblée : la photonique, l'électronique, l'ionique moléculaire et supramoléculaire. On passe ici au traitement de l'information en combinant et en mettant au profit toutes les réalisations individuelles que l'on a pu concevoir et faire fonctionner dans le passé : construction,

sélectivité, réponse à des stimuli, signaux engendrés et leur conversion. Les dispositifs sont ainsi « informés ». On utilise pour cela tout un ensemble de systèmes connus et largement étudiés : les cyclodextrines, les films de Langmuir-Blodgett, les fils moléculaires et tous les assemblages à agencements variés (structures en cordes, tuyaux, ressorts, etc.). Les dispositifs commutables sont décrits ensuite, pour nous conduire au domaine de la semiochimie et de la science des signaux et de leur transformation.

Le chapitre 9 termine l'ouvrage avec un traitement plus détaillé et un exposé clair et méthodique sur le dernier développement de cette science. C'est l'auto-assemblage et les systèmes supramoléculaires programmés. Ce chapitre résume le cheminement des récepteurs moléculaires organisés depuis l'origine jusqu'à la réalisation des systèmes capables de s'auto-organiser. Mais on aboutit maintenant à une terminologie vaste qui risque de recouvrir plusieurs notions et de représenter des systèmes qui ne sont pas forcément semblables. Le lecteur est ici mis en garde, à juste titre, sur la précision et le choix du langage dans ce domaine. Les hélicates métalliques de Cu en double et triple hélice sont donnés en exemple pour rappeler que l'on a réussi, ici, à atteindre la complexité des acides nucléiques à double brin, et le terme désoxyribonucléo-hélicates est avancé. Un grand nombre de ces complexes a été obtenu et les entrecroisements de ces espèces ont engendré des tresses et des nœuds moléculaires.

La chimie de coordination des métaux de transition est ici l'outil de base indispensable pour créer la symétrie convenable. Un agencement de neuf ions d'argent en forme de grille a une esthétique qui mérite d'être signalée. Sa structure cristalline a été déterminée et l'auteur attache une importance toute particulière à cette espèce assimilable à des grilles de points quantiques d'un grand intérêt en microélectronique.

Le dernier chapitre (10) présente les perspectives de cette chimie comme une « science générale de la matière informée » : « Concevoir des systèmes chimiques capables d'apprendre », qui possèdent des capacités d'adaptabilité et d'évolution en fonction des stimulations externes. Ainsi le chemin autrefois phi-

losophique entre le non-vivant et le vivant est en train d'évoluer d'une manière spectaculaire, et le génie créateur des scientifiques ainsi que les outils dont ils disposent annoncent le moment où la fiction friserait la réalité.

L'ouvrage est présenté avec un style limpide et une approche pédagogique qui rendent sa lecture plaisante et fascinante. La bibliographie est compilée pour chaque chapitre, abondante et facile à repérer. En appendice figure une liste de monographies spécialisées et d'ouvrages d'intérêt général, ainsi que les références relatives aux nombreuses figures et illustrations qui accompagnent le texte. Ce livre a le mérite d'être d'une grande utilité tant aux chimistes en quête d'un « créneau » dans ce domaine et qui ont besoin d'acquérir des notions de base, qu'aux chercheurs pleinement impliqués dans ce secteur et désireux de puiser des connaissances nouvelles ou spécifiques. Son acquisition aussi bien par le particulier que par les laboratoires ou les bibliothèques est indiscutablement un investissement enrichissant.

E. Samuel

DIE WAAGE DES CHEMIKERS. THE CHEMIST'S BALANCE

Hans R. Jenemann
Broché, 88 p.
Gesellschaft Deutscher Chemiker,
Francfort sur le Main, 1997

Ce petit ouvrage, édité simultanément en allemand et en anglais, retrace de façon remarquable l'histoire de la balance depuis les temps les plus reculés jusqu'à nos jours. L'importance de cette étude est indéniable pour l'historien des sciences, de la chimie analytique en particulier, puisqu'il analyse scrupuleusement l'évolution des techniques de pesées, les différents types de balances, l'accès à la précision, à la reproductibilité, et les difficultés rencontrées pour ce faire. C'est ainsi qu'au cours de la lecture de cet ouvrage très documenté, le lecteur se déplace de l'Égypte ancienne aux balances automatiques et aux microbalances électromagnétiques les plus récentes. L'iconographie est remarquable et une solide bibliographie accompagne le texte. Signalons pour terminer que l'auteur, décédé fin 96, était un spécialiste de la chimie analytique et qu'il a établi une fondation à la Gesellschaft

Deutscher Chemiker qui honore annuellement du prix « Paul Bunge », de 10 000 DM, une étude sur l'histoire des instruments scientifiques.

Cl. Viel

COMPENDIUM OF CHEMICAL TERMINOLOGY

IUPAC Recommendations (2e édition)
rassemblé par A.D. Mc Naught, A. Wilkinson
Broché, 450 p.
Blackwell Science, 1997

Cet ouvrage regroupe 7 000 définitions précises des termes les plus employés dans les différents domaines de la chimie comme la stéréochimie, la chimie organique physique, la chimie générale, la photochimie, la chimie des polymères, les noms des différentes classes de composés organiques, les noms des réactions, la toxicologie, les biotechnologies, ainsi que les termes employés en chimie atmosphérique. De ce fait, par rapport à la première édition parue en 1987, il est beaucoup plus complet.

Ce recueil sera très utile aux enseignants de chimie, mais aussi aux chercheurs ainsi qu'aux étudiants préparant les concours du CAPES et de l'agrégation de sciences physiques.

N. Cheymol

MÉMOCHIMIE. CHIMIE ET INGÉNIERIE CHIMIQUE

E. Althaus, M. Jakubith (traduit de l'anglais
par P. Depovere, F. Goossens)
Broché, 362 p.
De Boeck Université, 1997

Mémochimie : un livre de poche peu encombrant où sont réunies les données essentielles de la chimie, concernant aussi bien ses aspects théoriques (formulaires, unités et facteurs de conversion...) que des aspects plus pratiques (sécurité, données thermodynamiques...). L'information, si elle y est très dense, n'en reste pas moins accessible de façon très claire et rapide. Bref, il s'agit d'un ouvrage extrêmement bien pensé qui répondra à la demande tant des étudiants que des professionnels.

P. Cordier